

CHOPPED GLASS STRAND AND GLASS FIBER-REINFORCED  
THERMOPLASTIC RESIN PRODUCED BY USING THE STRAND AS  
REINFORCING MATERIAL

Patent number: JP2003201671

Publication date: 2003-07-18

Inventor: MOCHIZUKI HIROKI

Applicant: NIPPON ELECTRIC GLASS CO LTD

Classification:

- international: D06M15/263; C03C25/24; C08J5/08; D06M15/55; D06M15/564

- european:

Application number: JP20020000040 20020104

Priority number(s):

Abstract of JP2003201671

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a chopped glass strand effective for improving the wet durability and thermal durability of a molded FRTP and provide a glass fiber-reinforced thermoplastic resin produced by using the chopped glass strand as a reinforcing material of a thermoplastic resin.

SOLUTION: The glass fiber to be used as the chopped strand is surface-treated with a sizing agent containing a copolymer of an unsaturated carboxylic acid and/or an unsaturated carboxylic acid anhydride and an unsaturated monomer and an epoxy resin as essential components.

BEST AVAILABLE COPY

# CHOPPED GLASS STRAND AND GLASS FIBER-REINFORCED THERMOPLASTIC RESIN PRODUCED BY USING THE STRAND AS REINFORCING MATERIAL

Patent number: JP2003201671

Publication date: 2003-07-18

Inventor: MOCHIZUKI HIROKI

Applicant: NIPPON ELECTRIC GLASS CO LTD

Classification:

- international: D06M15/263; C03C25/24; C08J5/08; D06M15/55; D06M15/564

- european:

Application number: JP20020000040 20020104

Priority number(s):

## Abstract of JP2003201671

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a chopped glass strand effective for improving the wet durability and the durability of a molded FRTP and provide a glass fiber-reinforced thermoplastic resin produced by using the chopped glass strand as a reinforcing material of a thermoplastic resin.

SOLUTION: The glass fiber to be used as the chopped strand is surface-treated with a sizing agent containing a copolymer of an unsaturated carboxylic acid and/or an unsaturated carboxylic acid anhydride and an unsaturated monomer and an epoxy resin as essential components.

**BEST AVAILABLE COPY**

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2003-201671

(P2003-201671A)

(43)公開日 平成15年7月18日(2003.7.18)

(51)Int.Cl.  
D 0 6 M 15/263  
C 0 3 C 25/24  
C 0 8 J 5/08  
D 0 6 M 15/55  
15/564

識別記号  
CEZ

F I  
D 0 6 M 15/263  
C 0 8 J 5/08  
D 0 6 M 15/55  
15/564

テ-マコード(参考)  
4 F 0 7 2  
4 G 0 6 0  
4 L 0 3 3

審査請求 未請求 請求項の数 3 OL (全 4 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2002-40(P2002-40)

(22)出願日 平成14年1月4日(2002.1.4)

(71)出願人 000232243  
日本電気硝子株式会社  
滋賀県大津市晴嵐2丁目7番1号  
(72)発明者 望月 浩樹  
滋賀県大津市晴嵐2丁目7番1号 日本電  
気硝子株式会社内  
Fターム(参考) 4F072 AA02 AA08 AB09 AB22 AC05  
AC08 AC12 AD37 AK04 AK15  
4G060 BA01 BB02 BC03 BC04 BC07  
BD15 CB22 CB23  
4L033 AA09 AB01 AC12 AC15 BA96  
CA12 CA18 CA49

(54)【発明の名称】 ガラスチョップドストランド及びそれを補強材として用いたガラス繊維強化熱可塑性樹脂

(57)【要約】

【目的】 FRTP成形品の湿润耐久性、熱耐久性向上させることが可能なガラスチョップドストランドと、このガラスチョップドストランドを熱可塑性樹脂の補強材として用いたガラス繊維強化熱可塑性樹脂を提供すること。

【構成】 不飽和カルボン酸及び/または不飽和カルボン酸の無水物と不饱和单量体との共重合物 及びエポキシ樹脂を必須成分とする集束剤で表面処理されたガラス繊維を用いてなることを特徴とする。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 不飽和カルボン酸及び／または不飽和カルボン酸の無水物と不飽和单量体との共重合物、及びエポキシ樹脂を含有する集束剤で表面処理されたガラス繊維を用いてなることを特徴とするガラスチョップドストランド。

【請求項2】 集束剤が、ウレタン樹脂を含有することを特徴とする請求項1に記載のガラスチョップドストランド。

【請求項3】 請求項1又は請求項2のガラスチョップドストランドを、熱可塑性樹脂の補強材として用いてなることを特徴とするガラス繊維強化熱可塑性樹脂。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、ガラスチョップドストランドとそれを熱可塑性樹脂の補強材として用いたガラス繊維強化熱可塑性樹脂（F RTP）に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 一般にガラス繊維は、溶融ガラスを白金製ブッシングの底部に設けられた多数のノズルから引き出すことによって成形され、各ガラス繊維（ガラスファーラメント）の表面には、集束剤が塗布された後、数百～数千本束ねられて1本のストランドとされる。

【0003】 またF RTPは、上記のようにして得られたストランドを所定長に切断したり、或いはストランドを一旦巻き取ってから、引き出し、所定長に切断することによってガラスチョップドストランドにした後、これを熱可塑性樹脂（マトリックス樹脂）と加熱しながら混練し、次いで各種の成形法で所定形状に成形することによって製造される。

【0004】 上記集束剤としては、マトリックス樹脂となる各種熱可塑性樹脂との接着性や混練工程での流動性を考慮して、ウレタン樹脂、アクリル樹脂、エポキシ樹脂、カップリング剤、潤滑剤、帯電防止剤等が使用されている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 ところでF RTPは、従来用途に加え、軽量化目的の金属代替用途など、様々な用途で使用されているが、特に、高温高湿環境下に曝される用途において、F RTP成形品の湿潤耐久性、熱耐久性を向上させることが望まれている。

【0006】 本発明は、上記事情に鑑みなされたものであり、F RTP成形品の湿潤耐久性、熱耐久性を向上させることができ可能なガラスチョップドストランドと、このガラスチョップドストランドを熱可塑性樹脂の補強材として用いたガラス繊維強化熱可塑性樹脂を提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】 本発明のガラスチョップ

ドストランドは、不飽和カルボン酸及び／または不飽和カルボン酸の無水物と不飽和单量体との共重合物及びエポキシ樹脂を必須成分とする集束剤で表面処理されたガラス繊維を用いてなることを特徴とする。

【0008】 また、本発明のガラス繊維強化熱可塑性樹脂は、不飽和カルボン酸及び／または不飽和カルボン酸の無水物と不飽和单量体との共重合物、及びエポキシ樹脂を必須成分とする集束剤で表面処理されたガラス繊維を用いてなるガラスチョップドストランドを、熱可塑性樹脂の補強材として用いてなることを特徴とする。

【0009】

【作用】 本発明のガラスチョップドストランドは、不飽和カルボン酸及び／または不飽和カルボン酸の無水物と不飽和单量体との共重合物、及びエポキシ樹脂を必須成分とする集束剤で表面処理されたガラス繊維を用いてなるため、これを熱可塑性樹脂の補強材として用いたF RTP成形品の湿潤耐久性、熱耐久性を向上させることが可能となる。すなわち、不飽和カルボン酸及び／または不飽和カルボン酸の無水物と不飽和单量体との共重合物、及びエポキシ樹脂は、共に皮膜形成成分としての役割を有するが、特に不飽和カルボン酸及び／または不飽和カルボン酸の無水物と不飽和单量体との共重合物は、マトリックス樹脂とガラス繊維との接着性を向上させる成分であり、エポキシ樹脂は、マトリックス樹脂とガラス繊維との界面で、マトリックス樹脂の末端の官能基と反応して、マトリックス樹脂の加水分解を抑制する成分であるため、どちらの成分を欠いても十分なF RTP成形品の湿潤耐久性、熱耐久性を得ることが出来ないからである。

【0010】 本発明で使用する不飽和カルボン酸及び／または不飽和カルボン酸の無水物と不飽和单量体との共重合物は、固形分表示で、0.2～10.0質量%含まれると好ましく、10.0質量%より多いと、熱可塑性樹脂の補強材として用いたF RTP成形品の湿潤耐久性、熱耐久性を向上させる効果が向上せず、経済的でないため好ましくなく、また、0.2質量%よりも少ないと、得られる効果が少ないため好ましくない。

【0011】 また、不飽和カルボン酸及び／または不飽和カルボン酸の無水物と不飽和单量体との共重合物としては、アクリル酸、メタクリル酸、ケイ皮酸、イタコン酸、フマル酸、マレイン酸等の不飽和カルボン酸、及び無水マレイン酸等の不飽和カルボン酸の無水物から選ばれた少なくとも1種と、ステレン、ブタジエン、アクリロニトリル、酢酸ビニル、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メチルステレン、エチレン、プロピレン、ブチレン、イソブチレン、ビニルエーテル類等の不飽和单量体から選ばれた少なくとも1種との共重合物であり、特に無水マレイン酸やアクリル酸を含む共重合物であると好ましい。また、共重合物の平均分子量は、5000以上である。

ると好ましいが、不飽和カルボン酸及び／または不飽和カルボン酸の無水物と、不飽和单量体との混合比は、特に制限されない。

【0012】また、本発明で使用するエポキシ樹脂は、固形分表示で0.5～1.0質量%含まれると好ましく、1.0質量%よりも多いと、熱可塑性樹脂の補強材として用いたFRTP成形品の温潤耐久性、熱耐久性を向上させる効果が向上せず、経済的でないため好ましくなく、0.5質量%よりも少ないと、得られる効果が少ないため好ましくない。

【0013】また、エポキシ樹脂としては、特に制限はないが、ノボラックタイプのような多官能エポキシ樹脂を使用すると、マトリックス樹脂との反応性が高いため好ましい。

【0014】また、本発明で使用する集束剤は、さらにウレタン樹脂を含むと、チョップドストランドの集束性を向上でき、ストランドが毛綿状になることがなく、混練時の作業性に優れるため好ましい。

【0015】ウレタン樹脂は、特に制限はないが、ガラス繊維強化熱可塑性樹脂成形品の色調の点から無黄変型イソシアネートとポリオールから合成された無黄変ウレタン樹脂を使用するのが望ましい。

【0016】本発明で使用する集束剤は、上記した成分以外に、必要に応じて、カップリング剤、アクリル樹脂、潤滑剤、帶電防止剤等の各成分を含むことができる。

【0017】マトリックス樹脂としては特に制限はないが、熱可塑性ポリエステル樹脂をマトリックス樹脂として使用し、上記したガラスチョップドストランドを補強材として使用した場合、FRTP成形品の温潤耐久性、熱耐久性が向上する効果が大きいため好ましい。熱可塑性ポリエステル樹脂としては、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート等が使用可能である。

【0018】また、マトリックス樹脂に対するガラスチョップドストランドの割合は、5～70質量%が適当であり、ガラスチョップドストランドは乾燥した状態で使用することが望ましい。

【0019】

【実施例】以下、本発明のガラスチョップドストランド及びガラス繊維強化熱可塑性樹脂を実施例と比較例に基づいて詳細に説明する。表1に、本発明の実施例及び比較例を示す。集束剤の配合は固形分換算とする。

【0020】

【表1】

	引張強度 (MPa)	
	48時間	72時間
実施例1	82	68
実施例2	87	75
実施例3	80	64
実施例4	79	64
実施例5	80	62
比較例6	42	35
比較例7	75	57

【0021】(実施例1) まず、無水マレイン酸-イソブチレン共重合物0.02質量%、ノボラックタイプエポキシ樹脂5質量%、無黄変型ウレタンエマルジョン2質量%、 $\gamma$ -アミノプロピルトリエトキシシラン1質量%、脱イオン水91.98質量%からなる集束剤を作製した。

【0022】その後、この集束剤を直径13 $\mu\text{m}$ のガラス繊維(フィラメント)2000本を束ねてストランドとする紡糸工程でガラス繊維に表面処理した。次にこのストランドを長さ3mmに切断し、乾燥することによってガラスチョップドストランドを得た。得られたガラスチョップドストランドに対する集束剤の付着量は、0.8質量%であった。

【0023】このガラスチョップドストランド30質量%と、ポリブチレンテレフタレート70質量%を260°Cで加熱しながら混練し、常法に従ってペレット化した後、このペレットを射出成形することによってFRTP成形品を作製した。

【0024】(実施例2) 実施例1の無水マレイン酸-イソブチレン共重合物の添加量を2質量%にし、脱イオン水を90質量%に変更した以外は、全て実施例1と同様の方法でFRTP成形品を作製した。ガラスチョップドストランドに対する集束剤の付着量は、1.0質量%であった。

【0025】(実施例3) 実施例1の無水マレイン酸-イソブチレン共重合物を無水マレイン酸-エチレン共重合物に変更した以外は、全て実施例1と同様の方法でFRTP成形品を作製した。

【0026】(実施例4) 実施例1の無水マレイン酸-イソブチレン共重合物をアクリル酸-ステレン共重合物に変更した以外は、全て実施例1と同様の方法でFRTP成形品を作製した。

【0027】(実施例5) 実施例2の無水マレイン酸-イソブチレン共重合物をアクリル酸-アクリル酸メチル共重合物に変更した以外は、全て実施例2と同様の方法でFRTP成形品を作製した。

【0028】(比較例6) 実施例2のエポキシ樹脂を除外し、脱イオン水を95質量%に変更した以外は、全て実施例1と同様の方法でFRTP成形品を作製した。ガ

ラスチョップドストランドに対する集束剤の付着量は、0.5質量%であった。

【0029】(比較例7)実施例1の無水マレイン酸-イソブチレン共重合物を除外し、脱イオン水を9.2質量%に変更した以外は、全て実施例1と同様の方法でFRTP成形品を作製した。ガラスチョップドストランドに対する集束剤の付着量は、0.8質量%であった。

【0030】こうして得られた各FRTP成形品について、温潤耐久性、熱耐久性を評価するため、オートクレープにて121°Cで所定時間熱水中に浸漬した後、引張強度をASTM D638に基づいて測定した。

【0031】表1から明らかなように実施例1~5は、高温高湿環境下に曝されても、FRTP成形品の引張強度が高く、一方、比較例6、7は、高温高湿環境下に曝された場合、FRTP成形品の引張強度が低かった。

【0032】

【発明の効果】以上のように本発明のガラスチョップドストランドは、FRTP成形品の温潤耐久性、熱耐久性を向上させることが可能であるため、これを熱可塑性樹脂の補強材として使用したFRTPは、特に高温高湿環境下に曝される用途に好適である。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7  
// C08L 101:00  
D06M 101:00

識別記号

F I  
D06M 101:00  
C03C 25/02

テマコード(参考)

B